

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-350597  
(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl. G21K 4/00  
C09K 11/00  
C09K 11/61  
C09K 11/62  
C09K 11/64  
C09K 11/85  
G01T 1/00

(21)Application number : 2001-162127

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.05.2001

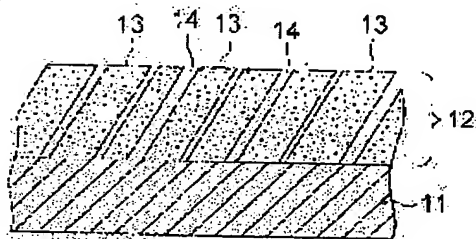
(72)Inventor : NAKANO YASUSHI  
NAKANO KUNIAKI  
HONDA SATORU

(54) RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL AND METHOD FOR MANUFACTURING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation image conversion panel that exhibits high sharpness and a method for manufacturing the radiation image conversion panel.

SOLUTION: The radiation image conversion panel which has a stimuable phosphor layer 12 on a support 11 is characterized in that the stimuable phosphor layer 12 is formed by a vapor growth method (or a vapor deposition method) so as to have the film thickness of 50  $\mu\text{m}$  or more and the transmissivity or reflectance of the stimuable phosphor layer is 20% or higher when the light whose wavelength is 680 nm is incident on the layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-350597  
(P2002-350597A)

(43)公開日 平成14年12月 4 日 (2002. 12. 4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>7</sup> (参考)
G 2 1 K 4/00		G 2 1 K 4/00	M 2 G 0 8 3
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	B 4 H 0 0 1
11/61	C P F	11/61	C P F
11/62		11/62	
11/64		11/64	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-162127(P2001-162127)	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22)出願日	平成13年 5 月30日 (2001. 5. 30)	(72)発明者	中野 寧 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72)発明者	中野 邦昭 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72)発明者	本田 哲 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内

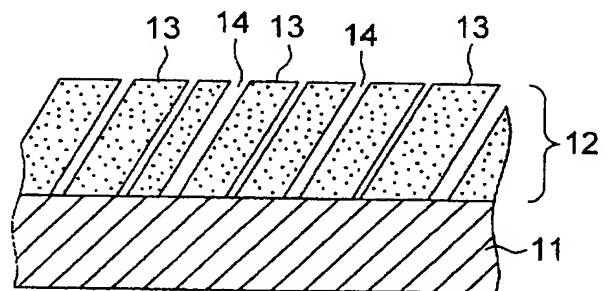
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び前記放射線画像変換パネルの製造方法を提供する。

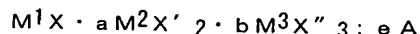
【解決手段】 支持体 1 1 上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、輝尽性蛍光体層 1 2 が気相成長法(気相堆積法ともいう)により50 $\mu$ m以上の膜厚を有するように形成され、且つ、波長680nmの光を入射させたとき、前記輝尽性蛍光体層の透過率または反射率が20%以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも一層の該輝尽性蛍光体層が、下記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体を含有し、前記輝尽性蛍光体層が気相成長法(気相堆積法ともいう)により50 $\mu$ m以上の膜厚を有するように形成され、且つ、該輝尽性蛍光体の励起光として波長680nmの光を入射させたとき、前記輝尽性蛍光体層の透過率または反射率が20%以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

一般式(1)



〔式中、 $M^1$ はLi、Na、K、RbおよびCsからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 $M^2$ はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、CuおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、 $M^3$ はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、GaおよびInからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、X、X'およびX''はF、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、Aは、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、また、a、b、eはそれぞれ $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$ の範囲の数値を表す。〕

【請求項2】 一般式(1)における $M^1$ がK、RbおよびCsからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であることを特徴とする請求項1に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項3】 一般式(1)におけるXがBrおよびIから選ばれる少なくとも一種のハロゲンであることを特徴とする請求項1または2に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項4】 一般式(1)における $M^2$ がBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一種の二価金属であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項5】 一般式(1)における $M^3$ がY、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、GaおよびInからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項6】 一般式(1)におけるbが $0 \leq b \leq 10^{-2}$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項7】 一般式(1)におけるAが、Eu、Cs、Sm、Tl及びNaからなる群から選ばれる少なく

とも一種の金属であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項8】 輝尽性蛍光体が柱状結晶を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項9】 柱状結晶が主成分として下記一般式(2)で表される輝尽性蛍光体を有する事を特徴とする請求項8に記載の放射線画像変換パネル。

一般式(2)



〔式中、XはBrまたはIを表し、AはEu、In、TbまたはCsを表す。〕

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネルを作製するに当たり、輝尽性蛍光体層を気相成長法により形成することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は放射線画像変換パネル及び前記放射線画像変換パネルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体をある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【0003】具体的な方法としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を備えたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線および赤外線的一方または両方を用いる放射線画像変換方法が知られている(米国特許第3,859,527号参照)。

【0004】より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換方法として、例えば特開昭59-75200号等に記載されているBaFX:Eu<sup>2+</sup>系(X:Cl、Br、I)蛍光体を用いた放射線画像変換方法、同61-72087号等に記載されているようなアルカリハライド蛍光体を用いた放射線画像変換方法、同61-73786号、61-73787号等に記載のように、共付活剤としてTl<sup>+</sup>およびCe<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、In<sup>3+</sup>の金属を含有するアルカリハライド蛍光体が開発されている。

【0005】更に近年、診断画像の解析においてより高鮮鋭性の放射線画像変換パネルが要求されている。鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【0006】これらの試みの1つとして、例えば特開昭

61-142497号等において行われている様な、微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

【0007】また、特開昭61-142500号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-39737号に記載されたような、支持体の面に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線三変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-110200号に記載のように、支持体の上面に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

【0008】更に、特開平2-58000号においては、気相堆積法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルが提案されている。

【0009】これらの輝尽性蛍光体層の形状をコントロールする試みにおいては、いずれも輝尽性蛍光体層を柱状とすることで、輝尽励起光（又輝尽発光）の横方向への拡散を抑える（クラック（柱状結晶）界面において反射を繰り返しながら支持体面まで到達する）ことができるため、輝尽発光による画像の鮮鋭性を著しく増大させることができるという特徴がある。

【0010】しかしながら、これらの気相成長（堆積）により形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいても、市場から要求される鮮鋭性の改善は十分ではなく、更なる改良が求められていた。

【0011】特に、最近、輝尽性蛍光体の励起波長として680nm付近の波長を有する高出力半導体レーザが装置ユニットが小さくて済む（コンパクト性）ため、市場でよく使用されているが、上記記載の技術を適用した放射線像変換パネルでは、前記波長での透過率が低く、その為、励起光が輝尽性蛍光体層内で散乱しやすくなるため、特に鮮鋭性の向上に問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高鮮鋭性を示す放射線像変換パネル及び前記放射線像変換パネルの製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記の項目1～10によって達成された。

【0014】1. 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、少なくとも一層の該輝尽性蛍光体層が、上記一般式（1）で表される輝尽性蛍光体を含有し、前記輝尽性蛍光体層が気相成長法（気相堆

積法ともいう）により50μm以上の膜厚を有するように形成され、且つ、該輝尽性蛍光体の励起光として波長680nmの光を入射させたとき、前記輝尽性蛍光体層の透過率または反射率が20%以上であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【0015】2. 一般式（1）におけるM<sup>1</sup>がK、RbおよびCsからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であることを特徴とする前記1に記載の放射線画像変換パネル。

【0016】3. 一般式（1）におけるXがBrおよびIから選ばれる少なくとも一種のハロゲンであることを特徴とする前記1または2に記載の放射線画像変換パネル。

【0017】4. 一般式（1）におけるM<sup>2</sup>がBe、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも一種の二価金属であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【0018】5. 一般式（1）におけるM<sup>3</sup>がY、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、GaおよびInからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【0019】6. 一般式（1）におけるbが0≤b≤10<sup>-2</sup>であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【0020】7. 一般式（1）におけるAが、Eu、Cs、Sm、Tl及びNaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【0021】8. 輝尽性蛍光体が柱状結晶を有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【0022】9. 柱状結晶が主成分として上記一般式（2）で表される輝尽性蛍光体を有する事を特徴とする前記8に記載の放射線画像変換パネル。

【0023】10. 前記1～9のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネルを作製するに当たり、輝尽性蛍光体層を気相成長法により形成することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【0024】以下、本発明を詳細に説明する。本発明者等は上記記載の目的の達成の為に種々検討した結果、支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも一層の該輝尽性蛍光体層が、前記一般式（1）で表される輝尽性蛍光体を含有し、前記輝尽性蛍光体層が気相成長法により200μm以上の膜厚を有するように形成し、且つ、波長680nmの光を入射させたとき、前記輝尽性蛍光体層の透過率または反射率が20%以上であるように調整することにより、極めて高鮮鋭性の画像を示す放射線画像変換パネルが得られることを見いだした。

【0025】本発明に係る前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体について説明する。本発明に係る前記一般式(1)で表される蛍光体のうち輝尽性蛍光体としては、 $M^1$ は、Na、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表すが、RbおよびCsから選ばれるアルカリ土類金属が好ましく、更に好ましく用いられるのはCsである。

【0026】 $M^2$ はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、CuおよびNiからなる群から選ばれる二価金属であるが、中でも好ましく用いられるのは、Be、Mg、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれる二価金属である。

【0027】 $M^3$ はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、GaおよびInからなる群から選ばれる三価金属を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Y、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、Ga及びInからなる群から選ばれる三価金属である。

【0028】輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、X、X'およびX''はF、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであるが、F、Cl及びBrから選ばれる少なくとも一種のハロゲンが好ましく、更に好ましく用いられるのは、Br及びIからなる群から選ばれるハロゲンである。

【0029】また、一般式(1)において、b値は $0 \leq b < 0.5$ であるが、好ましくは、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ である。

【0030】本発明に係る一般式(1)で表される輝尽性蛍光体は、例えば以下に述べる製造方法により製造される。

【0031】まず蛍光体原料として、(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsIのうちの1種もしくは2種以上、(b)  $MgF_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgI_2$ 、 $CaF_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $CaBr_2$ 、 $CaI_2$ 、 $SrF_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $SrI_2$ 、 $BaF_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ 、 $BaI_2$ 、 $ZnF_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $CdF_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $CdBr_2$ 、 $CdI_2$ 、 $CuF_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI$ 、 $NiF_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $NiBr_2$ 、 $NiI_2$ のうちの1種もしくは2種以上、及び(c)一般式(1)においては、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgからなる群から選ばれる金属を有する付活剤原料が用いられる。

【0032】化学量論的に一般式(1)で示される輝尽性蛍光体において、

$0 \leq a < 0.5$       好ましくは       $0 \leq a < 0.01$ 、  
 $0 \leq b < 0.5$       好ましくは       $0 \leq b \leq 10^{-2}$   
 $0 < e \leq 0.2$       好ましくは       $0 < e \leq 0.1$

上記の数値範囲の混合組成になるように前記(a)～

(c)の蛍光体原料を秤量し、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合する。

【0033】次に、得られた原料混合物を石英ルツボ或いはアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行う。焼成温度は500乃至1000℃が適当である。焼成時間は原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、一般には0.5乃至6時間が適当である。焼成雰囲気としては少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気或いは少量の酸素ガスを含む弱酸化性雰囲気が好ましい。尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉碎し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、前記と同じ焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができる。また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝尽による発光輝度をより一層高めることができる。

【0034】また、本発明に係る輝尽性蛍光体層は気相成長法(気相堆積法ともいう)によって形成される。

【0035】輝尽性蛍光体の気相成長法としては蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、その他を用いることができる。

【0036】第1の方法としての蒸着法においては、まず支持体を蒸着装置内に設置した後装置内を排気して $1.333 \times 10^{-4}$ Pa程度の真空度とする。次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロンビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

【0037】この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【0038】蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に保護層を設けることにより本発明の放射線画像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける

手順をとってもよい。

【0039】さらに前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着物（支持体あるいは保護層）を冷却あるいは加熱してもよい。また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、前記蒸着法に於いては必要に応じて $O_2$ 、 $H_2$ 等のガスを導入して反応性蒸着を行ってもよい。

【0040】第2の方法としてのスパッタリング法においては、蒸着法と同様に支持体をスパッタリング装置内に設置した後装置内を一旦排気して $1.333 \times 10^{-4}$  Pa程度の真真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとしてAr、Ne等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して $1.333 \times 10^{-1}$  Pa程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体表面に輝尽性蛍光体層を所望の厚さに成長させる。

【0041】前記スパッタリング工程では蒸着法と同様に各種の応用処理を用いることができる。

【0042】第3の方法としてCVD法がある。また、第4の方法としてイオンプレーティング法がある。

【0043】また、前記気相成長における輝尽性蛍光体層の成長速度は $0.05 \mu m / 分 \sim 300 \mu m / 分$ であることが好ましい。成長速度が $0.05 \mu m / 分$ 未満の場合には本発明の放射線画像変換パネルの生産性が低く好ましくない。また成長速度が $300 \mu m / 分$ を越える場合には成長速度のコントロールがむずかしく好ましくない。放射線画像変換パネルを、前述の真空蒸着法、スパッタリング法などにより得る場合には、結着剤が存在しないので輝尽性蛍光体の充填密度を増大でき、感度、解像力の上で好ましい放射線画像変換パネルが得られる。

【0044】前記輝尽性蛍光体層の乾燥厚みは、放射線画像変換パネルの使用目的によって、また輝尽性蛍光体の種類により変化するが、本発明に記載の効果をj得る観点から $50 \mu m$ 以上の膜厚が必要であり、好ましくは、 $50 \mu m \sim 300 \mu m$ であり、更に好ましくは、 $100 \mu m \sim 300 \mu m$ であり、特に好ましくは、 $150 \mu m \sim 300 \mu m$ である。

【0045】上記の気相成長法による輝尽性蛍光体層の作製にあたり、輝尽性蛍光体層が形成される支持体の温度は、 $100^\circ C$ 以上に設定することが好ましく、更に好ましくは、 $150^\circ C$ 以上であり、特に好ましくは $150^\circ C \sim 400^\circ C$ である。

【0046】また、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネルを得る観点から、本発明に係る輝尽性蛍光体層の透過率または反射率は20%以上であることが必要であるが、好ましくは、30%以上であり、更に好ましくは、40%以上である。

【0047】本発明においては、支持体がガラス基板等のような透明支持体の場合は、輝尽性蛍光体層の透過率

を測定し、基板上にアルミニウム等の光を反射するような鏡面処理（例えば、蒸着等）が行われている場合は、輝尽性蛍光体層の反射率を測定する。

【0048】ここで、透過率または反射率の測定は、下記の測定装置を用い、同様の測定条件にて行うことができる。

【0049】装置：HITACHI 557型、Spectrophotometer  
測定条件

測定光の波長 :  $680 nm$   
スキャンスピード :  $120 nm / min$   
繰り返し回数 : 10回  
レスポンス : Autoに設定

本発明の放射線画像変換パネルに係る輝尽性蛍光体層は、支持体上に前記一般式（1）または前記一般式

（2）で表される輝尽性蛍光体を気相成長させて形成されるが、層形成時に該輝尽性蛍光体が柱状結晶を形成することが好ましい。

【0050】蒸着、スパッタリング等の方法で柱状の輝尽性蛍光体層を形成するために、前記一般式（1）で表されるような輝尽性蛍光体材料が用いられるが、前記一般式（2）で表される輝尽性蛍光体が好ましく用いられるが、中でも、CsBr系蛍光体が特に好ましく用いられる。

【0051】次に、本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成を図1、図2を用いて説明する。図1は、上記記載の気相成長法を用いて、支持体上に形成した柱状結晶を有する輝尽性蛍光体層の一例を示す概略断面図である。11は支持体、12が輝尽性蛍光体層、13が該輝尽性蛍光体層を構成する柱状結晶を示している。尚、14は柱状結晶間に形成された間隙を示している。

【0052】図2は、支持体上に輝尽性蛍光体層が蒸着により形成される様子を示す図であるが、輝尽性蛍光体蒸気流16の支持体面の法線方向（R）に対する入射角度を $\theta_2$ （図では $60^\circ$ で入射している）とすると、形成される柱状結晶の支持体面の法線方向（R）に対する角度は $\theta_1$ （図では約 $30^\circ$ 、経験的には大体半分になる）で表され、この角度で柱状結晶が形成される。

【0053】この様にして支持体上に形成した輝尽性蛍光体層は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が減少することで像の鮮鋭性が向上する。

【0054】又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有

効である。

【0055】高反射率の物質とは、輝尽励起光（500～900nm、特に600～800nm）に対する反射率の高いものをいい例えばアルミニウム、マグネシウム、銀、インジウムその他の金属など、白色顔料及び緑色から赤色領域の色材を用いることができる。

【0056】白色顔料は輝尽発光も反射することができる。白色顔料として、 $TiO_2$ （アナターゼ型、ルチル型）、 $MgO$ 、 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 、 $BaSO_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $M(II)FX$ （但し、 $M(II)$ は $Ba$ 、 $Sr$ 及び $Ca$ の中の少なくとも一種であり、 $X$ は $Cl$ 、及び $Br$ のうちの少なくとも一種である。）、 $CaCO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、リトポン（ $BaSO_4 \cdot ZnS$ ）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性燐酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線像変換パネルの感度を顕著に向上させうる。

【0057】また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンは輝尽発光も吸収する。

【0058】また、色材は、有機若しくは無機系色材のいずれでもよい。有機系色材としては、ザボンファーストブルー3G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルーN-3RL（住友化学製）、D&CブルーNo. 1（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルーNo. 603（オリエン特製）、キトンブルーA（チバガイギー製）、アイゼンカチオンブルーGLH（保土ヶ谷化学製）、レイクブルーAFH（協和産業製）、プリモシアニン6GX（稲畑産業製）、ブリリアシッドグリーン6BH（保土谷化学製）、シアンブルーBNRCS（東洋インク製）、ライオニールブルーSL（東洋インク製）等が用いられる。またカラーインデクスNo. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材もあげられる。無機系色材としては群青、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系顔料があげられる。

【0059】本発明の放射線像変換パネルに用いられる支持体としては各種のガラス、高分子材料、金属等が用いられるが、例えば石英、ホウ珪酸ガラス、化学的強化ガラスなどの板ガラス、又、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィル

ム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウムシート、鉄シート、銅シート等の金属シート或いは該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよい。

【0060】また、本発明においては、支持体と輝尽性蛍光体層の接着性を向上させるために、必要に応じて支持体の表面に予め接着層を設けてもよい。これら支持体の厚みは用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には80 $\mu m$ ～2000 $\mu m$ であり、取り扱い上の観点から、更に好ましいのは80 $\mu m$ ～1000 $\mu m$ である。

【0061】また、本発明に係る輝尽性蛍光体層は、保護層を有していても良い。保護層は、保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手順を取ってもよい。保護層の材料としては酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、 $SiC$ 、 $SiO_2$ 、 $SiN$ 、 $Al_2O_3$ などの無機物質を積層して形成してもよい。これらの保護層の層厚は一般的には0.1 $\mu m$ ～2000 $\mu m$ 程度が好ましい。

【0062】図3は、本発明の放射線画像変換パネルの構成の1例を示す概略図である。図3において21は放射線発生装置、22は被写体、23は輝尽性蛍光体を含む可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル、24は放射線画像変換パネル23の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、25は放射線画像変換パネル23より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、26は光電変換装置25で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、27は再生された画像を表示する装置、28は光源24からの反射光をカットし、放射線画像変換パネル23より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。尚、図3は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体12自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置21は特に必要ない。また、光電変換装置25以降は放射線画像変換パネル23からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであれ



ばよく、前記に限定されない。

【0063】図3に示されるように、被写体22を放射線発生装置21と放射線画像変換パネル23の間に配置し放射線Rを照射すると、放射線Rは被写体22の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像R1（すなわち放射線の強弱の像）が放射線画像変換パネル23に入射する。この入射した透過像R1は放射線画像変換パネル23の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／または正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。すなわち可視あるいは赤外領域の光を照射する光源24によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／または正孔を追出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出せしめる。この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／または正孔の数、すなわち放射線画像変換パネル23の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置25で電気信号に変換し、画像処理装置26によって画像として再生し、画像表示装置27によってこの画像を表示する。画像処理装置26は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

【0064】また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に600nm以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。本発明に係わる輝尽性蛍光体の発光波長域は300～500nmであり、一方輝尽励起波長域は500～900nmであるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射線画像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は680nmであり、本発明の放射線画像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、680nmの励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【0065】すなわち、本発明に係わる輝尽性蛍光体はいずれも500nm以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を固めることができる。

【0066】輝尽励起光源24としては、放射線画像変

換パネル23に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザ光を用いると光学系が簡単になり、又、輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

【0067】レーザとしては、He-Neレーザ、He-Cdレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、N<sub>2</sub>レーザ、YAGレーザ及びその第2高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常はHe-NeレーザやArイオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル1画素の走査時間とパルス同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。又、フィルタ28を用いずに特開昭59-22046号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

【0068】上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【0069】フィルタ28としては放射線画像変換パネル23から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線画像変換パネル23に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源24の波長の組合わせによって決定される。

【0070】例えば、輝尽励起波長が500～900nmで輝尽発光波長が300～500nmにあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製C-39、C-40、V-40、V-42、V-44、コーニング社製7-54、7-59、スペクトロフィルム社製BG-1、BG-3、BG-25、BG-37、BG-38等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置25としては、光電管、光電子増倍管、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

【0071】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0072】実施例1

《放射線画像変換パネル試料1～6の作製》表1に示した条件で、1mm厚の結晶化ガラス（日本電気ガラス社製）支持体の表面に図4に示した蒸着装置（但し、 $\theta_1 = 5^\circ$ 、 $\theta_2 = 5^\circ$ に設定する）を用いて輝尽性蛍光体（CsBr:Eu）を有する輝尽性蛍光体層を形成した。

【0073】図4に示した蒸着装置においては、アルミニウム製のスリットを用い、支持体とスリットとの距離

dを60cmとして、支持体と平行な方向に支持体を搬送しながら蒸着を行ない、輝尽性蛍光体層の厚みが300 $\mu$ mになるように調整した。

【0074】尚、蒸着にあたっては、前記支持体を蒸着器内に設置し、次いで、蛍光体原料(CsBr:Eu)を蒸着源としてプレス成形し水冷したルツボにいった。

【0075】その後、蒸着器内を一旦排気し、その後N<sub>2</sub>ガスを導入し0.133Paに真空度を調整した後、支持体の温度(基板温度ともいう)を約350℃に保持しながら、蒸着した。輝尽性蛍光体層の膜厚が300 $\mu$ mとなったところで蒸着を終了させ、次いで、この蛍光体層を温度400℃で加熱処理した。乾燥空気雰囲気内で、支持体および硼珪酸ガラスからなる保護層周縁部を接着剤で封入して、蛍光体層が密閉された構造の放射線画像変換パネル試料1(比較例)を得た。

【0076】放射線画像変換パネル試料1(比較例)の作製において、表1に記載の条件を用いた以外は同様にして、放射線画像変換パネル試料2、3(いずれも比較

例)、放射線画像変換パネル試料4~6(いずれも本発明)を各々作製した。

【0077】得られた放射線画像変換パネル試料1~6について、下記のように鮮鋭性を評価した。

【0078】《鮮鋭性評価》放射線画像変換パネル試料の鮮鋭性は、変調伝達関数(MTF)を求めて評価した。

【0079】MTFは、放射線画像変換パネル試料にCTFチャートを貼付した後、放射線画像変換パネル試料に80kVpのX線を10mR(被写体までの距離:

1.5m)照射した後、100 $\mu$ m $\phi$ の直径の半導体レーザ(680nm:パネル上でのパワー40mW)を用いてCTFチャート像を走査読み取りして求めた。表の値は、1.0lp/mmのMTF値を足し合わせた値で示す。

【0080】得られた結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

放射線画像 変換パネル 試料 No.	輝尽性 蛍光体組成	輝尽性蛍光体層 の膜厚 ( $\mu$ m)	蒸着時の 支持体 温度℃	透過率 (%)	鮮鋭性 (MTF)	備考
1	CsBr:Eu	300	70	3	1.85	比較例
2	CsBr:Eu	400	35	6	1.75	比較例
3	CsBr:Eu	500	45	7	1.65	比較例
4	CsBr:Eu	300	150	35	2.55	本発明
5	CsBr:Eu	400	250	42	2.4	本発明
6	CsBr:Eu	500	350	45	2.35	本発明

【0082】表1から、比較の試料と比べて、本発明の試料は、鮮鋭性(MTF特性)が良好であることが明らかである。

【0083】

【発明の効果】本発明により、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び前記放射線画像変換パネルの製造方法を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】支持体上に形成した柱状結晶からなる輝尽性蛍光体層の断面図。

【図2】支持体上に輝尽性蛍光体層が蒸着により形成される様子を示す図。

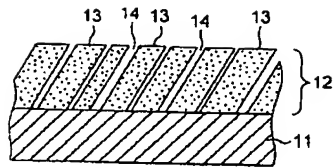
【図3】本発明の放射線画像変換パネルの構成の一例を示す概略図。

【図4】蒸着により支持体上に輝尽性蛍光体層を作製する方法の一例を示す概略図。

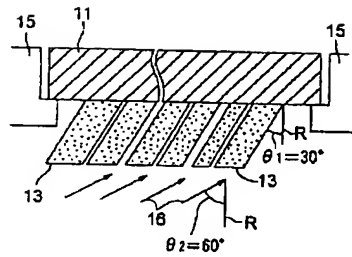
【符号の説明】

- 11 支持体
- 12 輝尽性蛍光体層
- 13 柱状結晶
- 14 柱状結晶間に形成された間隙
- 15 支持体ホルダ
- 21 放射線発生装置
- 22 被写体
- 23 放射線画像変換パネル
- 24 輝尽励起光源
- 25 該変換パネルにより放射された輝尽蛍光を検出する光電変換装置
- 26 画像再生装置
- 27 画像表示装置
- 28 フィルタ

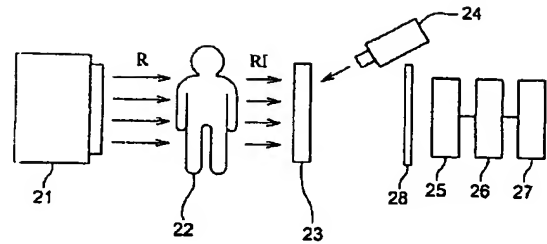
【図1】



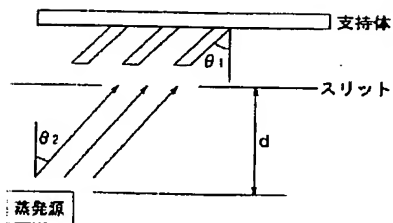
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 9 K 11/85

G 0 1 T 1/00

識別記号

F I

C 0 9 K 11/85

G 0 1 T 1/00

ターマート (参考)

B

F ターム (参考) 2G083 AA03 BB01 CC03 DD02 EE02  
 4H001 CA04 CA08 XA03 XA04 XA09  
 XA11 XA12 XA13 XA17 XA19  
 XA20 XA21 XA28 XA29 XA30  
 XA31 XA35 XA37 XA38 XA39  
 XA48 XA49 XA53 XA55 XA56  
 XA57 XA58 XA59 XA60 XA61  
 XA62 XA63 XA64 XA65 XA66  
 XA67 XA68 XA69 XA70 XA71  
 YA11 YA12 YA29 YA39 YA47  
 YA49 YA55 YA58 YA59 YA60  
 YA62 YA63 YA64 YA65 YA66  
 YA67 YA68 YA69 YA70 YA71  
 YA81